

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-260865

(43)Date of publication of application : 22.09.2000

(51)Int.Cl. H01L 21/768  
H01L 21/288

(21)Application number : 11-060118

(71)Applicant : TORI CHEMICAL KENKYUSHO:KK

(22)Date of filing : 08.03.1999

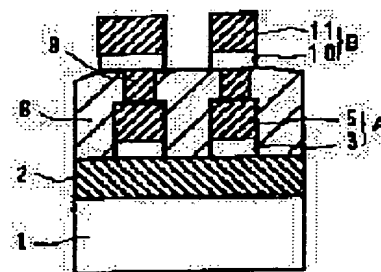
(72)Inventor : MACHIDA HIDEAKI  
KOKUBU HIROSHI  
HONMA TETSUYA  
TAKASAKI AKITO

## (54) WIRING FILM FORMATION METHOD AND WIRING FILM STRUCTURE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To form a copper wiring film cleanly and easily by applying a semiconductor substrate with a solution containing an organic copper compound, and decomposing the coated organic copper compound.

**SOLUTION:** A silicon oxide film 2 is formed on the surface of a semiconductor substrate 1, on which a barrier film 3 is formed. Then a photoresist film is provided for thermal process, and an organic copper compound is applied and then it is decomposed to form a copper wiring film 5 as a recessed part between the photoresist films. The photoresist film is removed and the barrier film 3 is removed by etching with the copper wiring film 5 as a mask, forming a first wiring film A. Further, an inter-layer insulating film 6 is so formed as to cover the first wiring film A, and a copper wiring film 9 is formed in the via hole of the insulating film 6, on which a second wiring film B of a barrier film 10 and copper wiring film 11 is formed as with the first wiring film A.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-260865

(P2000-260865A)

(43) 公開日 平成12年9月22日 (2000.9.22)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

テ-マ-コード (参考)

H 0 1 L 21/768

H 0 1 L 21/90

Q 4 M 1 0 4

21/288

21/288

Z 5 F 0 3 3

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平11-60118

(22) 出願日 平成11年3月8日 (1999.3.8)

特許法第30条第1項適用申請有り 1998年9月15日 社団法人応用物理学会発行の「1998年 (平成10年) 秋季第59回応用物理学会学術講演会講演予稿集 第2分冊」に発表

(71) 出願人 591006003

株式会社トリケミカル研究所

山梨県北都留郡上野原町上野原8154-217

(72) 発明者 町田 英明

山梨県北都留郡上野原町上野原8154-217

株式会社トリケミカル研究所内

(72) 発明者 國分 宏

山梨県北都留郡上野原町上野原8154-217

株式会社トリケミカル研究所内

(74) 代理人 100079005

弁理士 宇高 克己

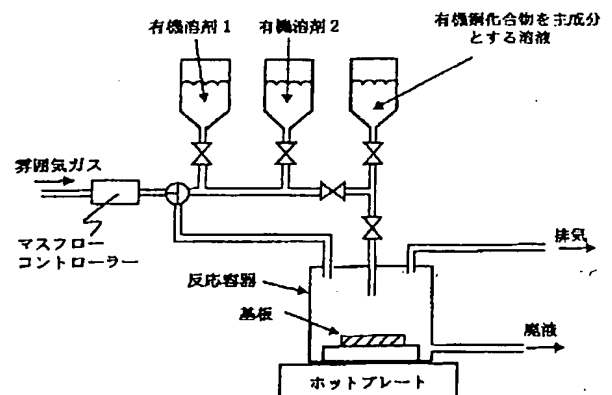
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 配線膜形成方法及び配線膜構造

(57) 【要約】

【課題】 超微細な多層配線構造体を形成するに際して、銅膜が綺麗で簡単に形成できる技術を提供することである。

【解決手段】 半導体基板に銅配線膜を形成する方法であって、有機銅化合物を含む溶液を塗布する塗布工程と、前記塗布工程で塗布された有機銅化合物を分解させる分解工程とを具備する配線膜形成方法。



(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板に銅配線膜を形成する方法であって、

有機銅化合物を含む溶液を塗布する塗布工程と、  
前記塗布工程で塗布された有機銅化合物を分解させる分解工程とを具備することを特徴とする配線膜形成方法。

【請求項2】 半導体基板に銅配線膜を形成する方法であって、

有機銅化合物を含む溶液を塗布する塗布工程と、  
前記塗布工程で塗布された有機銅化合物を分解させる分解工程と、

前記分解工程における反応副生成物を除去する除去工程とを具備することを特徴とする配線膜形成方法。

【請求項3】 絶縁膜を有する半導体基板上に第1のバリア膜を形成する工程と、

所定パターンの第1のレジスト膜を形成する工程と、  
金属有機化合物を含む溶液の分解により第1の金属膜を選択的に形成する工程と、

前記第1のレジスト膜を除去する工程と、  
前記選択的に形成された第1の金属膜をマスクとして前記第1のバリア膜を除去する工程と、

第1の層間絶縁膜を形成する工程と、  
前記第1の層間絶縁膜に第1のビアホールを形成する工程と、

所定パターンの第2の金属膜を形成する工程とを具備することを特徴とする配線膜形成方法。

【請求項4】 絶縁膜を有する半導体基板上に第1のバリア膜を形成する工程と、

所定パターンの第1のレジスト膜を形成する工程と、  
金属有機化合物を含む溶液の分解により第1の金属膜を選択的に形成する工程と、

前記第1のレジスト膜を除去する工程と、  
前記選択的に形成された第1の金属膜をマスクとして前記第1のバリア膜を除去する工程と、

第1の層間絶縁膜を形成する工程と、  
前記第1の層間絶縁膜に第1のビアホールを形成する工程と、

前記第1のビアホール内部に金属有機化合物を含む溶液の分解により金属膜を選択的に形成する工程と、  
第2のバリア膜を形成する工程と、

前記第2のバリア膜上に所定パターンの第2の金属膜を形成する工程とを具備することを特徴とする配線膜形成方法。

【請求項5】 絶縁膜を有する半導体基板上に第1のバリア膜を形成する工程と、

所定パターンの第1のレジスト膜を形成する工程と、  
金属有機化合物を含む溶液の分解により第1の金属膜を選択的に形成する工程と、

前記第1のレジスト膜を除去する工程と、  
前記選択的に形成された第1の金属膜をマスクとして前

記第1のバリア膜を除去する工程と、

第1の層間絶縁膜を形成する工程と、

前記第1の層間絶縁膜上に所定パターンの第2のレジスト膜を形成する工程と、

前記第2のレジスト膜をマスクとして前記第1の層間絶縁膜に第1のビアホールを形成する工程と、

前記第1のビアホール内部に金属有機化合物を含む溶液の分解により金属膜を選択的に形成する工程と、

前記第2のレジスト膜を除去する工程と、

10 第2のバリア膜を形成する工程と、

前記第2のバリア膜上に所定パターンの第3のレジスト膜を形成する工程と、

金属有機化合物を含む溶液の分解により第2の金属膜を選択的に形成する工程と、

前記第3のレジスト膜を除去する工程と、

前記選択的に形成された第2の金属膜をマスクとして前記第2のバリア膜を除去する工程とを具備することを特徴とする配線膜形成方法。

【請求項6】 絶縁膜を有する半導体基板上に第1のバリア膜を形成する工程と、

所定パターンの第1のレジスト膜を形成する工程と、  
金属有機化合物を含む溶液の分解により前記第1のレジスト膜が無い部分に第1の金属膜を選択的に形成する工程と、

前記第1の金属膜を形成する工程における反応副生成物を除去する工程と、  
前記第1のレジスト膜を除去する工程と、

前記第1の金属膜を熱処理する工程と、  
前記選択的に形成された第1の金属膜をマスクとして前記第1のバリア膜を除去する工程と、

30 第1の層間絶縁膜を形成する工程と、  
前記第1の層間絶縁膜上に所定パターンの第2のレジスト膜を形成する工程と、

前記第2のレジスト膜をマスクとして前記第1の層間絶縁膜の所定位置に第1のビアホールを形成する工程と、

前記第1のビアホール内部に金属有機化合物を含む溶液の分解により金属膜を選択的に形成する工程と、  
前記金属膜を形成する工程における反応副生成物を除去する工程と、

40 前記第2のレジスト膜を除去する工程と、  
第2のバリア膜を形成する工程と、  
前記第2のバリア膜上に所定パターンの第3のレジスト膜を形成する工程と、

金属有機化合物を含む溶液の分解により前記第3のレジスト膜が無い部分に第2の金属膜を選択的に形成する工程と、

前記第2の金属膜を形成する工程における反応副生成物を除去する工程と、  
前記第3のレジスト膜を除去する工程と、

50 前記第2の金属膜を熱処理する工程と、

(3)

前記選択的に形成された第2の金属膜をマスクとして前記第2のバリア膜を除去する工程とを具備することを特徴とする配線膜形成方法。

【請求項7】 絶縁膜を有する半導体基板上に第1のバリア膜を形成する工程と、  
金属有機化合物を含む溶液の分解により前記第1のバリア膜上に第1の金属膜を形成する工程と、  
前記第1の金属膜上に第2のバリア膜を形成する工程と、  
所定パターンの第1のレジスト膜を形成する工程と、  
前記所定パターンの第1のレジスト膜をマスクとして前記第2のバリア膜、第1の金属膜、及び第1のバリア膜を除去する工程と、  
前記所定パターンの第1のレジスト膜を除去する工程と、  
第1の層間絶縁膜を形成する工程と、  
前記第1の層間絶縁膜上に第1のビアホールを形成する工程と、  
前記第1のビアホールが形成された第1の層間絶縁膜上に所定パターンの第2の金属膜を形成する工程とを具備することを特徴とする配線膜形成方法。

【請求項8】 絶縁膜を有する半導体基板上に第1のバリア膜を形成する工程と、  
金属有機化合物を含む溶液の分解により前記第1のバリア膜上に第1の金属膜を形成する工程と、  
前記第1の金属膜上に第2のバリア膜を形成する工程と、  
所定パターンの第1のレジスト膜を形成する工程と、  
前記所定パターンの第1のレジスト膜をマスクとして前記第2のバリア膜、第1の金属膜、及び第1のバリア膜を除去する工程と、  
前記所定パターンの第1のレジスト膜を除去する工程と、  
第1の層間絶縁膜を形成する工程と、  
前記第1の層間絶縁膜上に所定パターンの第2のレジスト膜を形成する工程と、  
前記第2のレジスト膜をマスクとして前記第1の層間絶縁膜上に第1のビアホールを形成する工程と、  
前記第2のレジスト膜を除去する工程と、  
第3のバリア膜を表面に形成する工程と、  
金属有機化合物を含む溶液の分解により前記第3のバリア膜上に第2の金属膜を形成する工程と、  
前記第2の金属膜上に第4のバリア膜を形成する工程と、  
所定パターンの第3のレジスト膜を形成する工程と、  
前記所定パターンの第3のレジスト膜をマスクとして前記第4のバリア膜、第2の金属膜、及び第3のバリア膜を除去する工程とを具備することを特徴とする配線膜形成方法。

【請求項9】 絶縁膜を有する半導体基板上に第1のバ

リア膜を形成する工程と、  
金属有機化合物を含む溶液の分解により前記第1のバリア膜上に第1の金属膜を形成する工程と、  
前記第1の金属膜を形成する工程における反応副生成物を除去する工程と、  
前記第1の金属膜を熱処理する工程と、  
前記第1の金属膜上に第2のバリア膜を形成する工程と、  
所定パターンの第1のレジスト膜を形成する工程と、  
前記所定パターンの第1のレジスト膜をマスクとして前記第2のバリア膜、第1の金属膜、及び第1のバリア膜を除去する工程と、  
前記所定パターンの第1のレジスト膜を除去する工程と、  
第1の層間絶縁膜を形成する工程と、  
前記第1の層間絶縁膜上に所定パターンの第2のレジスト膜を形成する工程と、  
前記第2のレジスト膜をマスクとして前記第1の層間絶縁膜の所定位置に第1のビアホールを形成する工程と、  
前記第2のレジスト膜を除去する工程と、  
第3のバリア膜を表面に形成する工程と、  
金属有機化合物を含む溶液の分解により前記第3のバリア膜上に第2の金属膜を形成する工程と、  
前記第2の金属膜を形成する工程における反応副生成物を除去する工程と、  
前記第2の金属膜を熱処理する工程と、  
前記第2の金属膜上に第4のバリア膜を形成する工程と、  
所定パターンの第3のレジスト膜を形成する工程と、  
前記所定パターンの第3のレジスト膜をマスクとして前記第4のバリア膜、第2の金属膜、及び第3のバリア膜を除去する工程と、  
前記所定パターンの第3のレジスト膜を除去する工程とを具備することを特徴とする配線膜形成方法。

【請求項10】 炭素数5～30の炭化水素の溶剤を用いた金属膜形成工程における反応副生成物を除去する工程を有することを特徴とする請求項1～請求項9いずれかの配線膜形成方法。

【請求項11】 金属膜形成工程における金属有機化合物を含む溶液の分解は、ヒーター加熱、赤外線加熱、高周波加熱、レーザー加熱いずれかの手段を用いた熱分解であることを特徴とする請求項1～請求項10いずれかの配線膜形成方法。

【請求項12】 金属膜形成工程は不活性ガス雰囲気、又は還元性ガス雰囲気下で行われることを特徴とする請求項1～請求項11いずれかの配線膜形成方法。

【請求項13】 金属有機化合物が有機銅化合物であり、金属膜が銅膜であることを特徴とする請求項3～請求項12いずれかの配線膜形成方法。

【請求項14】 金属有機化合物がヘキサフルオロアセ

(4)

チルアセトナト銅トリメチルビニルシラン、ヘキサフルオロアセチルアセトナト銅ビストリメチルシリルアセチレン、ヘキサフルオロアセチルアセトナト銅トリフェニルビニルシラン、ビス（ヘキサフルオロアセチルアセトナト銅）ジメチルジビニルシラン、トリス（ヘキサフルオロアセチルアセトナト銅）メチルトリビニルシラン、及び *tert-butyl 3-oxobutanoate* Cu(I):L（但しLは電子供与性の基）の群の中から選ばれる一種又は二種以上の有機銅化合物であり、金属膜が銅膜であることを特徴とする請求項3～請求項13いずれかの配線膜形成方法。

【請求項15】 金属有機化合物を含む溶液は、有機銅化合物の他に、有機ジルコニウム化合物、錫化合物、有機マグネシウム化合物、有機クロミウム化合物、有機ニッケル化合物、有機カドミウム化合物、有機マンガ化合物、有機シリコン化合物、有機アルミニウム化合物の群の中から選ばれる一種又は二種以上を含むことを特徴とする請求項1～請求項14いずれかの配線膜形成方法。

【請求項16】 金属有機化合物を含む溶液は、その溶剤が炭素数5～30の炭化水素であることを特徴とする請求項1～請求項15いずれかの配線膜形成方法。

【請求項17】 バリア膜がチタン、タンタル、タングステン、白金、パラジウム、前記金属の窒化物、又は前記金属のシリサイドからなることを特徴とする請求項1～請求項16いずれかの配線膜形成方法。

【請求項18】 請求項1～請求項17いずれかの配線膜形成方法により形成されてなる配線膜構造。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、配線膜形成方法及び配線膜構造に関する。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】半導体集積回路の多層銅配線膜を形成する手段として、有機銅化合物を用いた化学気相成長法が提案（特開平6-256950号公報）されている。すなわち、先ず、図15に示す如く、半導体基板51の酸化絶縁膜52上に、バリア膜（拡散防止膜）として比較的薄い厚さの金属系膜（例えば、窒化タンタル膜）53をスパッタリングにより設ける。続いて、金属系膜53の上に比較的厚い厚さの銅膜54をスパッタリングにより設ける。更に、銅膜54の上に比較的薄い厚さの金属系膜（金属系膜53と同様な膜）55をスパッタリングにより設ける。この後、金属系膜55と銅膜54と金属系膜53とをフォトリソグラフィ技術により所定のパターンに形成し、金属系膜53と銅膜54と金属系膜55とからなる第1の配線膜Aを形成する。

【0003】この後、第1の配線膜Aを覆うように層間絶縁膜56を形成し、続いて層間絶縁膜56上に金属系

膜53と同じ材料で同じ厚さの金属系膜57を形成する。次に、図16に示す如く、フォトリソグラフィ技術を用いて、銅膜54に達するビアホール58を形成する。この後、図17に示す如く、金属系膜57と同じ材料で同じ厚さの金属系膜59をスパッタリングにより設け、続いて比較的薄い厚さの銅膜60をスパッタリングにより設ける。

【0004】次いで、図18に示す如く、比較的薄い厚さの銅膜60上に、化学気相成長法により比較的厚い厚さの銅膜61を設ける。例えば、トリメチルビニルシリルヘキサフルオロアセチルアセトナト銅（ヘキサフルオロアセチルアセトナト銅トリメチルビニルシラン、 $\text{Hfaccu} \cdot \text{TMVS}$ ）溶液を70℃の気化装置によって気化し、1000cc/分の流量のキャリアガスに乘せて基板上に輸送し、堆積させ、 $\text{Hfaccu} \cdot \text{TMVS}$ を熱分解することによって、銅膜61が設けられる。

【0005】この化学気相成長法により設けられた銅膜61上に、スパッタリングにより薄い厚さの銅膜62を設ける。続いて、金属系膜59と同じ材料で同じ厚さの金属系膜63をスパッタリングにより設ける。そして、図19に示す如く、フォトリソグラフィ技術を用いて所定パターンに形成し、金属系膜57、59と銅膜60、61、62と金属系膜63との積層構造からなる第2の配線膜Bを形成する。

【0006】このような工程を繰り返すことによって銅多層配線構造体が得られる。そして、上記した通り、これまでの多層配線構造では、銅の拡散防止、酸化防止、或いは接着層として銅膜と層間絶縁膜との間などに設けられた窒化タンタルなどの金属系膜が必要とされている。ところで、半導体集積回路の高集積化による寸法の微細化に伴い、上記した多層配線構造も微細化の一途を辿っている。そして、配線構造の微細化に伴ってビアホールの直径も小さくなっている。このような状況下において、従来の手法では、ビアホール内部に均一な膜を形成し難く、特にビアホール内部に銅膜60を均一に形成し難い。

【0007】又、有機銅化合物を用いた従来の化学気相成長法においては、銅膜61形成時に基板を150～250℃に加熱するのであるが、この時、雰囲気ガス中に残存している微量の酸素によって銅膜が酸化され易い問題が有る。又、フォトレジスト膜をマスクとした選択成長が難しい問題も有る。更に、有機銅化合物は常温では液体あるいは固体である為、気化装置を必要とする。しかし、気化した有機銅化合物を反応室に導入する際に液化あるいは固化したり、輸送の配管中で銅が析出してしまい、パーティクル発生の原因となる等の問題も有る。

【0008】上述の通り、従来の化学気相成長法を用いた多層配線構造の形成方法には各種の問題が残されている。従って、本発明が解決しようとする課題は、多層配線構造体を形成するに際して、上記のような問題が無

(5)

い、特に、銅膜が綺麗で簡単に形成できる技術を提供することである。

【0009】特に、超微細な多層配線構造体を形成するに際して、銅膜が綺麗で簡単に形成できる技術を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、半導体基板に銅配線膜を形成する方法であって、有機銅化合物を含む溶液を塗布する塗布工程と、前記塗布工程で塗布された有機銅化合物を分解させる分解工程とを具備することを特徴とする配線膜形成方法によって解決される。

【0011】特に、半導体基板に銅配線膜を形成する方法であって、有機銅化合物を含む溶液を塗布する塗布工程と、前記塗布工程で塗布された有機銅化合物を分解させる分解工程と、前記分解工程における反応副生成物を除去する除去工程とを具備することを特徴とする配線膜形成方法によって解決される。

【0012】又、絶縁膜を有する半導体基板上に第1のバリア膜を形成する工程と、所定パターンの第1のレジスト膜を形成する工程と、金属有機化合物を含む溶液の分解により第1の金属膜を選択的に形成する工程と、前記第1のレジスト膜を除去する工程と、前記選択的に形成された第1の金属膜をマスクとして前記第1のバリア膜を除去する工程と、第1の層間絶縁膜を形成する工程と、前記第1の層間絶縁膜に第1のビアホールを形成する工程と、所定パターンの第2の金属膜を形成する工程とを具備することを特徴とする配線膜形成方法によって解決される。

【0013】更には、絶縁膜を有する半導体基板上に第1のバリア膜を形成する工程と、所定パターンの第1のレジスト膜を形成する工程と、金属有機化合物を含む溶液の分解により第1の金属膜を選択的に形成する工程と、前記第1のレジスト膜を除去する工程と、前記選択的に形成された第1の金属膜をマスクとして前記第1のバリア膜を除去する工程と、第1の層間絶縁膜を形成する工程と、前記第1の層間絶縁膜に第1のビアホールを形成する工程と、前記第1のビアホール内部に金属有機化合物を含む溶液の分解により金属膜を選択的に形成する工程と、第2のバリア膜を形成する工程と、前記第2のバリア膜上に所定パターンの第2の金属膜を形成する工程とを具備することを特徴とする配線膜形成方法によって解決される。

【0014】もっと更には、絶縁膜を有する半導体基板上に第1のバリア膜を形成する工程と、所定パターンの第1のレジスト膜を形成する工程と、金属有機化合物を含む溶液の分解により第1の金属膜を選択的に形成する工程と、前記第1のレジスト膜を除去する工程と、前記選択的に形成された第1の金属膜をマスクとして前記第1のバリア膜を除去する工程と、第1の層間絶縁膜を形成する工程と、前記第1の層間絶縁膜上に所定パターン

の第2のレジスト膜を形成する工程と、前記第2のレジスト膜をマスクとして前記第1の層間絶縁膜に第1のビアホールを形成する工程と、前記第1のビアホール内部に金属有機化合物を含む溶液の分解により金属膜を選択的に形成する工程と、前記第2のレジスト膜を除去する工程と、第2のバリア膜を形成する工程と、前記第2のバリア膜上に所定パターンの第3のレジスト膜を形成する工程と、金属有機化合物を含む溶液の分解により第2の金属膜を選択的に形成する工程と、前記第3のレジスト膜を除去する工程と、前記選択的に形成された第2の金属膜をマスクとして前記第2のバリア膜を除去する工程とを具備することを特徴とする配線膜形成方法によって解決される。

【0015】特に、絶縁膜を有する半導体基板上に第1のバリア膜を形成する工程と、所定パターンの第1のレジスト膜を形成する工程と、金属有機化合物を含む溶液の分解により前記第1のレジスト膜が無い部分に第1の金属膜を選択的に形成する工程と、前記第1の金属膜を形成する工程における反応副生成物を除去する工程と、前記第1のレジスト膜を除去する工程と、前記第1の金属膜を熱処理する工程と、前記選択的に形成された第1の金属膜をマスクとして前記第1のバリア膜を除去する工程と、第1の層間絶縁膜を形成する工程と、前記第1の層間絶縁膜上に所定パターンの第2のレジスト膜を形成する工程と、前記第2のレジスト膜をマスクとして前記第1の層間絶縁膜の所定位置に第1のビアホールを形成する工程と、前記第1のビアホール内部に金属有機化合物を含む溶液の分解により金属膜を選択的に形成する工程と、前記金属膜を形成する工程における反応副生成物を除去する工程と、前記第2のレジスト膜を除去する工程と、第2のバリア膜を形成する工程と、前記第2のバリア膜上に所定パターンの第3のレジスト膜を形成する工程と、金属有機化合物を含む溶液の分解により前記第3のレジスト膜が無い部分に第2の金属膜を選択的に形成する工程と、前記第2の金属膜を形成する工程における反応副生成物を除去する工程と、前記第3のレジスト膜を除去する工程と、前記第2の金属膜を熱処理する工程と、前記選択的に形成された第2の金属膜をマスクとして前記第2のバリア膜を除去する工程とを具備することを特徴とする配線膜形成方法によって解決される。

【0016】又、絶縁膜を有する半導体基板上に第1のバリア膜を形成する工程と、金属有機化合物を含む溶液の分解により前記第1のバリア膜上に第1の金属膜を形成する工程と、前記第1の金属膜上に第2のバリア膜を形成する工程と、所定パターンの第1のレジスト膜を形成する工程と、前記所定パターンの第1のレジスト膜をマスクとして前記第2のバリア膜、第1の金属膜、及び第1のバリア膜を除去する工程と、前記所定パターンの第1のレジスト膜を除去する工程と、第1の層間絶縁膜を形成する工程と、前記第1の層間絶縁膜に第1のビア

(6)

ホールを形成する工程と、前記第1のビアホールが形成された第1の層間絶縁膜上に所定パターンの第2の金属膜を形成する工程とを具備することを特徴とする配線膜形成方法によって解決される。

【0017】更には、絶縁膜を有する半導体基板上に第1のバリア膜を形成する工程と、金属有機化合物を含む溶液の分解により前記第1のバリア膜上に第1の金属膜を形成する工程と、前記第1の金属膜上に第2のバリア膜を形成する工程と、所定パターンの第1のレジスト膜を形成する工程と、前記所定パターンの第1のレジスト膜をマスクとして前記第2のバリア膜、第1の金属膜、及び第1のバリア膜を除去する工程と、前記所定パターンの第1のレジスト膜を除去する工程と、第1の層間絶縁膜を形成する工程と、前記第1の層間絶縁膜上に所定パターンの第2のレジスト膜を形成する工程と、前記第2のレジスト膜をマスクとして前記第1の層間絶縁膜に第1のビアホールを形成する工程と、前記第2のレジスト膜を除去する工程と、第3のバリア膜を表面に形成する工程と、金属有機化合物を含む溶液の分解により前記第3のバリア膜上に第2の金属膜を形成する工程と、前記第2の金属膜上に第4のバリア膜を形成する工程と、所定パターンの第3のレジスト膜を形成する工程と、前記所定パターンの第3のレジスト膜をマスクとして前記第4のバリア膜、第2の金属膜、及び第3のバリア膜を除去する工程とを具備することを特徴とする配線膜形成方法によって解決される。

【0018】特に、絶縁膜を有する半導体基板上に第1のバリア膜を形成する工程と、金属有機化合物を含む溶液の分解により前記第1のバリア膜上に第1の金属膜を形成する工程と、前記第1の金属膜を形成する工程における反応副生成物を除去する工程と、前記第1の金属膜を熱処理する工程と、前記第1の金属膜上に第2のバリア膜を形成する工程と、所定パターンの第1のレジスト膜を形成する工程と、前記所定パターンの第1のレジスト膜をマスクとして前記第2のバリア膜、第1の金属膜、及び第1のバリア膜を除去する工程と、前記所定パターンの第1のレジスト膜を除去する工程と、第1の層間絶縁膜を形成する工程と、前記第1の層間絶縁膜上に所定パターンの第2のレジスト膜を形成する工程と、前記第2のレジスト膜をマスクとして前記第1の層間絶縁膜の所定位置に第1のビアホールを形成する工程と、前記第2のレジスト膜を除去する工程と、第3のバリア膜を表面に形成する工程と、金属有機化合物を含む溶液の分解により前記第3のバリア膜上に第2の金属膜を形成する工程と、前記第2の金属膜を形成する工程における反応副生成物を除去する工程と、前記第2の金属膜を熱処理する工程と、前記第2の金属膜上に第4のバリア膜を形成する工程と、所定パターンの第3のレジスト膜を形成する工程と、前記所定パターンの第3のレジスト膜をマスクとして前記第4のバリア膜、第2の金属膜、及

び第3のバリア膜を除去する工程と、前記所定パターンの第3のレジスト膜を除去する工程とを具備することを特徴とする配線膜形成方法によって解決される。

【0019】上記の配線膜形成方法において、バリア膜は、特に、チタン、タンタル、タングステン、白金、パラジウム、前記チタン、タンタル、タングステン、白金、パラジウム等の金属の窒化物、又は前記チタン、タンタル、タングステン、白金、パラジウム等の金属のシリサイドからなる高融点材料で構成される。バリア膜上に金属膜（特に、銅膜）が設けられる。

【0020】金属膜（特に、銅膜）の形成に用いる材料としては、金属有機化合物、特にヘキサフルオロアセチルアセトナト銅トリメチルビニルシラン、ヘキサフルオロアセチルアセトナト銅ビストリメチルシリルアセチレン、ヘキサフルオロアセチルアセトナト銅トリフェニルビニルシラン、ビス（ヘキサフルオロアセチルアセトナト銅）ジメチルジビニルシラン、トリス（ヘキサフルオロアセチルアセトナト銅）メチルトリビニルシラン、及び *tert-butyl 3-oxobutanoate*・Cu(I) : L（但しLは電子供与性の基）の群の中から選ばれる一種又は二種以上の有機銅化合物が好ましい。そして、この金属有機化合物、特に有機銅化合物を液体の状態で所望の位置に供給し、分解させることによって金属膜（特に、銅膜）が設けられる。この意味において、本手法は従来の化学気相成長法と異なる。

【0021】金属膜（特に、銅膜）形成工程は窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気、又は水素などの還元性ガス雰囲気下で行われるのが好ましい。又、金属膜（特に、銅膜）形成工程は、金属有機化合物、特に有機銅化合物を分解させることから、ヒーター加熱、赤外線加熱、高周波加熱、レーザー加熱いずれかの手段を用いて熱分解が行われる。この時の温度は、好ましくは50～400℃、特に80～250℃である。

【0022】金属有機化合物を含む溶液は、前記有機銅化合物だけでなく、例えばテトラキスジメチルアミノジルコニウム、テトラキスジエチルアミノジルコニウム、ジルコニウムテトラボロンハイドライド、ジルコニウムテトラブromide、ジルコニウムテトラクロライドの群の中から選ばれる有機ジルコニウム化合物、テトラアルキル錫、テトラキスジメチルアミノ錫、テトラキスジエチルアミノ錫などの有機錫化合物や、臭化錫、塩化錫、ヨウ化錫などの無機錫化合物の群の中から選ばれる錫化合物、ジアルキルマグネシウム、ビス（アルキルシクロペンタジエニル）マグネシウム、オクタメチルジアルミニウムマグネシウムの群の中から選ばれる有機マグネシウム化合物、ビス（アルキルシクロペンタジエニル）クロミウム、ビス（アルキル置換ベンゼン）クロミウム、ビス（エチルベンゼン）クロミウムの群の中から選ばれる有機クロミウム化合物、ビス（アルキルシクロペンタジエニル）ニッケル等の有機ニッケル化合物、ジメチル



(7)

カドミウム、ジエチルカドミウムの群の中から選ばれる有機カドミウム化合物、ビス（アルキルシクロペンタジエニル）マンガンの有機マンガ化合物、有機シリコン化合物、有機アルミニウム化合物の群の中から選ばれる一種又は二種以上を含むのが好ましい。但し、有機銅化合物が主成分として含まれるのに対して、これらの金属化合物は副成分として含ませる程度のものであるから、ヘキサフルオロアセチルアセトナト銅トリメチルビニルシラン等の有機銅化合物の溶液は濃度が0.01～4mol/L、特に0.1～1mol/Lを好ましい割合とするのに対して、これら副成分としての金属化合物は合計でも銅に対して50mol%以下、特に0.001～30mol%の濃度である。

【0023】金属有機化合物を溶かす溶剤は、炭素数5～30の炭化水素、特に $C_n H_{2n+2}$  ( $n=7\sim 18$ )で表される炭化水素が好ましい。熱分解により金属膜（特に、銅膜）が形成されるが、この時、分解による反応副生成物を除去することが好ましい。この反応副生成物の除去は洗浄により行える。すなわち、炭素数5～30の炭化水素、特に $C_n H_{2n+2}$  ( $n=6\sim 18$ )で表される有機溶剤で洗浄することによって、反応副生成物は除去される。

【0024】又、上記の課題は、上記の配線膜形成方法により形成されてなる配線膜構造によって解決される。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明になる配線膜形成方法は、半導体基板に銅配線膜を形成する方法であって、有機銅化合物を含む溶液を塗布する塗布工程と、前記塗布工程で塗布された有機銅化合物を分解させる分解工程とを具備する。特に、半導体基板に銅配線膜を形成する方法であって、有機銅化合物を含む溶液を塗布する塗布工程と、前記塗布工程で塗布された有機銅化合物を分解させる分解工程と、前記分解工程における反応副生成物を除去する除去工程とを具備する。

【0026】又、本発明になる配線膜形成方法は、絶縁膜を有する半導体基板上に第1のバリア膜を形成する工程と、所定パターンの第1のレジスト膜を形成する工程と、金属有機化合物を含む溶液の分解により第1の金属膜を選択的に形成する工程と、前記第1のレジスト膜を除去する工程と、前記選択的に形成された第1の金属膜をマスクとして前記第1のバリア膜を除去する工程と、第1の層間絶縁膜を形成する工程と、前記第1の層間絶縁膜に第1のビアホールを形成する工程と、所定パターンの第2の金属膜を形成する工程とを具備する。或いは、絶縁膜を有する半導体基板上に第1のバリア膜を形成する工程と、所定パターンの第1のレジスト膜を形成する工程と、金属有機化合物を含む溶液の分解により第1の金属膜を選択的に形成する工程と、前記第1のレジスト膜を除去する工程と、前記選択的に形成された第1の金属膜をマスクとして前記第1のバリア膜を除去する

工程と、第1の層間絶縁膜を形成する工程と、前記第1の層間絶縁膜に第1のビアホールを形成する工程と、前記第1のビアホール内部に金属有機化合物を含む溶液の分解により金属膜を選択的に形成する工程と、第2のバリア膜を形成する工程と、前記第2のバリア膜上に所定パターンの第2の金属膜を形成する工程とを具備する。若しくは、絶縁膜を有する半導体基板上に第1のバリア膜を形成する工程と、所定パターンの第1のレジスト膜を形成する工程と、金属有機化合物を含む溶液の分解により第1の金属膜を選択的に形成する工程と、前記第1のレジスト膜を除去する工程と、前記選択的に形成された第1の金属膜をマスクとして前記第1のバリア膜を除去する工程と、第1の層間絶縁膜を形成する工程と、前記第1の層間絶縁膜上に所定パターンの第2のレジスト膜を形成する工程と、前記第2のレジスト膜をマスクとして前記第1の層間絶縁膜に第1のビアホールを形成する工程と、前記第1のビアホール内部に金属有機化合物を含む溶液の分解により金属膜を選択的に形成する工程と、前記第2のレジスト膜を除去する工程と、第2のバリア膜を形成する工程と、前記第2のバリア膜上に所定パターンの第3のレジスト膜を形成する工程と、金属有機化合物を含む溶液の分解により第2の金属膜を選択的に形成する工程と、前記第3のレジスト膜を除去する工程と、前記選択的に形成された第2の金属膜をマスクとして前記第2のバリア膜を除去する工程とを具備する。又は、絶縁膜を有する半導体基板上に第1のバリア膜を形成する工程と、所定パターンの第1のレジスト膜を形成する工程と、金属有機化合物を含む溶液の分解により前記第1のレジスト膜が無い部分に第1の金属膜を選択的に形成する工程と、前記第1の金属膜を形成する工程における反応副生成物を除去する工程と、前記第1のレジスト膜を除去する工程と、前記第1の金属膜を熱処理する工程と、前記選択的に形成された第1の金属膜をマスクとして前記第1のバリア膜を除去する工程と、第1の層間絶縁膜を形成する工程と、前記第1の層間絶縁膜上に所定パターンの第2のレジスト膜を形成する工程と、前記第2のレジスト膜をマスクとして前記第1の層間絶縁膜の所定位置に第1のビアホールを形成する工程と、前記第1のビアホール内部に金属有機化合物を含む溶液の分解により金属膜を選択的に形成する工程と、前記金属膜を形成する工程における反応副生成物を除去する工程と、前記第2のレジスト膜を除去する工程と、第2のバリア膜を形成する工程と、前記第2のバリア膜上に所定パターンの第3のレジスト膜を形成する工程と、金属有機化合物を含む溶液の分解により前記第3のレジスト膜が無い部分に第2の金属膜を選択的に形成する工程と、前記第2の金属膜を形成する工程における反応副生成物を除去する工程と、前記第3のレジスト膜を除去する工程と、前記第2の金属膜を熱処理する工程と、前記選択的に形成された第2の金属膜をマスクとして前記

(8)

第2のバリア膜を除去する工程とを具備する。尚、これらの各工程の順序は記載の順序に従う。

【0027】又、本発明になる配線膜形成方法は、絶縁膜を有する半導体基板上に第1のバリア膜を形成する工程と、金属有機化合物を含む溶液の分解により前記第1のバリア膜上に第1の金属膜を形成する工程と、前記第1の金属膜上に第2のバリア膜を形成する工程と、所定パターンの第1のレジスト膜を形成する工程と、前記所定パターンの第1のレジスト膜をマスクとして前記第2のバリア膜、第1の金属膜、及び第1のバリア膜を除去する工程と、前記所定パターンの第1のレジスト膜を除去する工程と、第1の層間絶縁膜を形成する工程と、前記第1の層間絶縁膜に第1のビアホールを形成する工程と、前記第1のビアホールが形成された第1の層間絶縁膜上に所定パターンの第2の金属膜を形成する工程とを具備する。或いは、絶縁膜を有する半導体基板上に第1のバリア膜を形成する工程と、金属有機化合物を含む溶液の分解により前記第1のバリア膜上に第1の金属膜を形成する工程と、前記第1の金属膜上に第2のバリア膜を形成する工程と、所定パターンの第1のレジスト膜を形成する工程と、前記所定パターンの第1のレジスト膜をマスクとして前記第2のバリア膜、第1の金属膜、及び第1のバリア膜を除去する工程と、前記所定パターンの第1のレジスト膜を除去する工程と、第1の層間絶縁膜を形成する工程と、前記第1の層間絶縁膜上に所定パターンの第2のレジスト膜を形成する工程と、前記第2のレジスト膜をマスクとして前記第1の層間絶縁膜に第1のビアホールを形成する工程と、前記第2のレジスト膜を除去する工程と、第3のバリア膜を表面に形成する工程と、金属有機化合物を含む溶液の分解により前記第3のバリア膜上に第2の金属膜を形成する工程と、前記第2の金属膜上に第4のバリア膜を形成する工程と、所定パターンの第3のレジスト膜を形成する工程と、前記所定パターンの第3のレジスト膜をマスクとして前記第4のバリア膜、第2の金属膜、及び第3のバリア膜を除去する工程とを具備する。若しくは、絶縁膜を有する半導体基板上に第1のバリア膜を形成する工程と、金属有機化合物を含む溶液の分解により前記第1のバリア膜上に第1の金属膜を形成する工程と、前記第1の金属膜を形成する工程における反応副生成物を除去する工程と、前記第1の金属膜を熱処理する工程と、前記第1の金属膜上に第2のバリア膜を形成する工程と、所定パターンの第1のレジスト膜を形成する工程と、前記所定パターンの第1のレジスト膜をマスクとして前記第2のバリア膜、第1の金属膜、及び第1のバリア膜を除去する工程と、前記所定パターンの第1のレジスト膜を除去する工程と、第1の層間絶縁膜を形成する工程と、前記第1の層間絶縁膜上に所定パターンの第2のレジスト膜を形成する工程と、前記第2のレジスト膜をマスクとして前記第1の層間絶縁膜の所定位置に第1のビアホールを形成

する工程と、前記第2のレジスト膜を除去する工程と、第3のバリア膜を表面に形成する工程と、金属有機化合物を含む溶液の分解により前記第3のバリア膜上に第2の金属膜を形成する工程と、前記第2の金属膜を形成する工程における反応副生成物を除去する工程と、前記第2の金属膜を熱処理する工程と、前記第2の金属膜上に第4のバリア膜を形成する工程と、所定パターンの第3のレジスト膜を形成する工程と、前記所定パターンの第3のレジスト膜をマスクとして前記第4のバリア膜、第2の金属膜、及び第3のバリア膜を除去する工程と、前記所定パターンの第3のレジスト膜を除去する工程とを具備する。尚、これらの各工程の順序は記載の順序に従う。

【0028】上記の配線膜形成方法において、バリア膜は、特に、チタン、タンタル、タングステン、白金、パラジウム、前記チタン、タンタル、タングステン、白金、パラジウム等の金属の窒化物、又は前記チタン、タンタル、タングステン、白金、パラジウム等の金属のシリサイドからなる高融点材料で構成される。バリア膜上に金属膜（特に、銅膜）が設けられる。

【0029】金属膜（特に、銅膜）の形成に用いる材料としては、金属有機化合物、特にヘキサフルオロアセチルアセトナト銅トリメチルビニルシラン、ヘキサフルオロアセチルアセトナト銅ビストリメチルシリルアセチレン、ヘキサフルオロアセチルアセトナト銅トリフェニルビニルシラン、ビス（ヘキサフルオロアセチルアセトナト銅）ジメチルジビニルシラン、トリス（ヘキサフルオロアセチルアセトナト銅）メチルトリビニルシラン、及び *tert-butyl 3-oxobutanoate* Cu(I):L（但し、Lは電子供与性の基。例えば、トリメチルフォスフィン（ $\text{Me}_3\text{P}$ ）、トリメトキシフォスフィン（ $[\text{MeO}]_3\text{P}$ ）、トリメチルビニルシラン（TMVS）、ビストリメチルシリルアセチレン（BTMSA）、1,5-シクロオクタジエン（1,5-COD）、2-ブチン（2-butyne）、1-トリメチルシリル-1-プロピン（TMSP）等の基。）の群の中から選ばれる一種又は二種以上の有機銅化合物を好ましいものとして挙げることができる。この金属有機化合物、特に有機銅化合物を液体の状態で所望の位置に供給し、分解させることによって金属膜（特に、銅膜）が設けられる。

【0030】金属膜（特に、銅膜）形成工程は窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気、又は水素などの還元性ガス雰囲気下で行われる。又、金属膜（特に、銅膜）形成工程は、金属有機化合物、特に有機銅化合物を分解させることから、ヒーター加熱、赤外線加熱、高周波加熱、レーザー加熱いずれかの手段を用いて熱分解が行われる。この時の温度は、好ましくは50～400℃、特に80～250℃である。

【0031】金属有機化合物を含む溶液は、前記有機銅

(9)

化合物だけでなく、例えばテトラキスジメチルアミノジルコニウム、テトラキスジエチルアミノジルコニウム、ジルコニウムテトラボロンハイドライド、ジルコニウムテトラブロマイド、ジルコニウムテトラクロライドの群の中から選ばれる有機ジルコニウム化合物、テトラアルキル錫、テトラキスジメチルアミノ錫、テトラキスジエチルアミノ錫などの有機錫化合物や、臭化錫、塩化錫、ヨウ化錫などの無機錫化合物の群の中から選ばれる錫化合物、ジアルキルマグネシウム、ビス（アルキルシクロペンタジエニル）マグネシウム、オクタメチルジアルミニウムマグネシウムの群の中から選ばれる有機マグネシウム化合物、ビス（アルキルシクロペンタジエニル）クロミウム、ビス（アルキル置換ベンゼン）クロミウム、ビス（エチルベンゼン）クロミウムの群の中から選ばれる有機クロミウム化合物、ビス（アルキルシクロペンタジエニル）ニッケル等の有機ニッケル化合物、ジメチルカドミウム、ジエチルカドミウムの群の中から選ばれる有機カドミウム化合物、ビス（アルキルシクロペンタジエニル）マンガン等の有機マンガン化合物、有機シリコン化合物、有機アルミニウム化合物の群の中から選ばれる一種又は二種以上を含む。但し、有機銅化合物が主成分として含まれるのに対して、これらの金属化合物は副成分として含ませる程度のものであるから、ヘキサフルオロセチルアセトナト銅トリメチルビニルシラン等の有機銅化合物の溶液は濃度が0.01~4mol/L、特に0.1~1mol/Lを好ましい割合とするのに対して、これら副成分としての金属化合物は合計でも銅に対して50mol%以下、特に0.0001~30mol%の濃度である。

【0032】金属有機化合物を溶かす溶剤は、炭素数5~30の炭化水素、特に $C_n H_{2n+2}$  ( $n=7\sim18$ )で表される炭化水素である。熱分解により金属膜（特に、銅膜）が形成されるが、この時、分解による反応副生成物を除去することが好ましい。この反応副生成物の除去は洗浄により行える。すなわち、炭素数5~30の炭化水素、特に $C_n H_{2n+2}$  ( $n=6\sim18$ )で表される有機溶剤で洗浄することによって、反応副生成物は除去される。

【0033】以下、具体的実施例を幾つか挙げて説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0034】

【実施例1】先ず、図1に示す如く、シリコン基板1表面に熱酸化法により厚さが約0.8 $\mu$ mの酸化シリコン膜（絶縁膜）2を形成する。続いて、スパッタリングにより厚さが約20nmのバリア膜（本実施例では窒化タンタル膜）3を形成する。この後、厚さが約1.2 $\mu$ mのフォトレジスト膜を設け、そして露光・現像を行い、所定のパターンのフォトレジスト膜4を形成する。尚、フォトレジスト膜4は、120℃のオープン内で30分間の熱処理を行った。

【0035】次に、図2に示す如く、フォトレジスト膜4が設けられていない部位（凹部）に銅膜5を設ける。すなわち、図1に示すシリコン基板1を図8に示す反応容器の底部に置き、還元性ガス、例えば水素ガスにより反応容器内を置換する。次に、ホットプレートによりシリコン基板1が100℃になるように調整し、又、雰囲気ガス（水素ガス）を全流量が30sccmとなるようにマスフローコントローラで調整する。この状態で、シリコン基板1表面に $Hf a c C u \cdot T M V S [(C_6 H_5)_6 O_2] C u \cdot (C H_3)_3 S i C H=C H_2$ 溶液（n-ヘプタデカンを溶剤とした0.5mol/L溶液）を滴下し、1分間放置した。その後、n-ヘプタデカンで5分間洗浄し、続いてヘキサンにより10分間洗浄し、反応副生成物を含む溶液を除去した。これにより、厚さが約0.8 $\mu$ mの銅膜5がフォトレジスト膜4間の凹部に形成される。

【0036】フォトレジスト膜4間の凹部に銅膜5が形成されたシリコン基板1を反応容器から取り出し、再度、ヘキサンにより10分間洗浄した。次いで、図3に示す如く、フォトレジスト膜4を除去した。そして、還元性ガス、例えば水素ガス雰囲気の電気炉内で300℃の温度に30分間保持し、熱処理した。次に、図4に示す如く、銅膜5をマスクにして窒化タンタル膜3を、ドライエッチング、例えば反応性イオンエッチングにより除去する。これにより、窒化タンタル膜（下層）3—銅膜（上層）5からなる第1の配線膜Aが形成される。

【0037】この後、図5に示す如く、厚さが約1 $\mu$ mの酸化シリコンからなる層間絶縁膜6をプラズマCVDにより形成する。そして、この上にフォトレジスト膜を設け、露光・現像を行い、所定パターンのフォトレジスト膜7を形成する。尚、フォトレジスト膜7は、120℃のオープン内で30分間の熱処理を行った。続いて、ドライエッチング、例えば反応性イオンエッチングにより銅膜5に達するビアホール8を形成する。

【0038】この後、図6に示す如く、ビアホール8内に銅膜9を設ける。すなわち、図5に示すシリコン基板1を図8に示す反応容器の底部に置き、還元性ガス、例えば水素ガスにより反応容器内を置換する。次に、ホットプレートによりシリコン基板1が100℃になるように調整し、又、雰囲気ガス（水素ガス）を全流量が30sccmとなるようにマスフローコントローラで調整する。この状態で、シリコン基板1表面に $Hf a c C u \cdot T M V S$ 溶液（n-ヘプタデカンを溶剤とした0.5mol/L溶液）を滴下し、1分間放置した。その後、n-ヘプタデカンで5分間洗浄し、続いてヘキサンにより10分間洗浄し、反応副生成物を含む溶液を除去した。これにより、図6に示す如く、厚さが約0.8 $\mu$ mの銅膜9がビアホール8内に形成される。

【0039】ビアホール8内に銅膜9が形成されたシリコン基板1を反応容器から取り出し、再度、ヘキサンに

(10)

より10分間洗浄した。次いで、フォトレジスト膜7を除去した。そして、還元性ガス、例えば水素ガス雰囲気中の電気炉内で300℃の温度に30分間保持し、熱処理した。この後、上記と同様な工程を繰り返す。

【0040】すなわち、スパッタリングにより厚さが約20nmの窒化タンタル膜10を形成する。そして、フォトレジスト膜を厚さが約1.2μm設け、露光・現像を行い、所定のパターンのフォトレジスト膜を形成する。尚、フォトレジスト膜は、120℃のオープン内で30分間の熱処理を行う。次に、フォトレジスト膜が設けられていない部位に上記と同様に銅膜を設ける。このようにして、厚さが約0.8μmの銅膜11が選択的に形成される。そして、フォトレジスト膜を除去した後、還元性ガス、例えば水素ガス雰囲気中の電気炉内で300℃の温度に30分間保持し、熱処理した。続いて、銅膜11をマスクにして窒化タンタル膜10を、ドライエッチング、例えば反応性イオンエッチングにより除去する。これにより、図7に示す如く、窒化タンタル膜(下層)10-銅膜(上層)11からなる第2の配線膜Bが形成される。

【0041】以上の工程によって、2層銅配線構造体が得られた。更に、同様な工程を適宜繰り返すことによって、3層、4層、……の銅多層配線構造体が得られた。上記2層銅配線構造体において、直径0.4μmのビアホール内部への銅膜の形成性は優れたものであり、ボイド等の欠陥は認められなかった。

【0042】又、直径0.4μmのビアホール部分における接続抵抗性は約0.35Ωであり、良好なものであった。

【0043】

【実施例2】先ず、図9に示す如く、シリコン基板21表面に熱酸化法により厚さが約0.8μmの酸化シリコン膜(絶縁膜)22を形成する。続いて、スパッタリングにより厚さが約20nmのバリア膜(本実施例では窒化タンタル膜)23を形成する。

【0044】この後、窒化タンタル膜23上に全面的に銅膜24を設ける。すなわち、シリコン基板21を図8に示す反応容器の底部に置き、水素ガスと窒素ガスとの混合ガスにより反応容器内を置換する。次に、ホットプレートによりシリコン基板21が250℃になるように調整し、又、雰囲気ガス(水素ガス+窒素ガス(1:1))を全流量が30sccmとなるようにマスフローコントローラで調整する。この状態で、シリコン基板21表面にHf ac Cu・TMVS[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> F<sub>6</sub> O<sub>2</sub>) Cu・(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Si CH=CH<sub>2</sub>]溶液(n-ヘプタデカンを溶剤とした0.5mol/L溶液)を滴下し、1分間放置した。その後、n-ヘプタデカンで5分間洗浄し、続いてヘキサンにより10分間洗浄し、反応副生成物を含む溶液を除去した。これにより、厚さが約0.8μmの銅膜24が形成される。

【0045】銅膜24が形成されたシリコン基板21を反応容器から取り出し、再度、ヘキサンにより10分間洗浄した。次いで、還元性ガス、例えば水素ガス雰囲気中の電気炉内で300℃の温度に30分間保持し、熱処理した。この後、スパッタリングにより厚さが約20nmの窒化タンタル膜25を形成する(図9参照)。

【0046】次に、図10に示す如く、窒化タンタル膜25上に厚さが約1.2μmのフォトレジスト膜を設け、そして露光・現像を行い、所定パターンのフォトレジスト膜26を形成する。尚、フォトレジスト膜26は、還元性ガス、例えば水素ガス雰囲気中のオープン内で120℃、30分間の熱処理を行った。この後、図11に示す如く、所定パターンのフォトレジスト膜26をマスクとして、ドライエッチング、例えば反応性イオンエッチングにより順次窒化タンタル膜25、銅膜24、及び窒化タンタル膜23を除去する。続いて、酸素ガスのプラズマアッシングを行った後、洗浄し、フォトレジスト膜26を除去する。これにより、上層と下層に窒化タンタル膜を有する窒化タンタル膜25-銅膜24-窒化タンタル膜23からなる第1の配線膜Aが形成される。

【0047】続いて、図12に示す如く、厚さが約1μmの酸化シリコンからなる層間絶縁膜27をプラズマCVDにより形成する。そして、この上にフォトレジスト膜を設け、露光・現像を行い、所定パターンのフォトレジスト膜28を形成する。尚、フォトレジスト膜28は、120℃のオープン内で30分間の熱処理を行った。続いて、ドライエッチング、例えば反応性イオンエッチングにより銅膜24に達するビアホール29を形成する。

【0048】この後、図13に示す如く、酸素ガスのプラズマアッシングを行った後、洗浄し、フォトレジスト膜28を除去する。続いて、スパッタリングにより厚さが約20nmの窒化タンタル膜30を形成する。この後、上記と同様な工程を繰り返す。すなわち、約20nmの窒化タンタル膜30を形成した後、Hf ac Cu・TMVS溶液を滴下し、窒化タンタル膜30上に全面的に銅膜31を設ける。この時、ビアホール29の部分は凹部になっているから、その分だけ銅膜31は厚く形成される。この後、スパッタリングにより厚さが約20nmの窒化タンタル膜32を形成する。この上に所定パターンのフォトレジスト膜を形成し、この所定パターンのフォトレジスト膜をマスクとして、ドライエッチング、例えば反応性イオンエッチングにより順次窒化タンタル膜32、銅膜31、及び窒化タンタル膜30を除去する。続いて、酸素ガスのプラズマアッシングを行った後、洗浄し、フォトレジスト膜を除去する。これにより、上層と下層に窒化タンタル膜を有する窒化タンタル膜32-銅膜31-窒化タンタル膜30からなる第2の配線膜Bが形成される。

【0049】以上の工程によって、2層銅配線構造体が

(11)

得られた。更に、同様な工程を適宜繰り返すことによって、3層、4層、……の銅多層配線構造体を得られた。上記2層銅配線構造体において、直径0.4  $\mu\text{m}$ のビアホール部分における接続抵抗性は約0.4  $\Omega$ であり、良好なものであった。

【0050】又、本実施例で形成した銅膜の抵抗率を測定した処、5~20  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内のものであった。

【0051】

【発明の効果】配線膜を綺麗で、かつ、簡単に形成できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第一実施形態の配線膜形成工程図

【図2】第一実施形態の配線膜形成工程図

【図3】第一実施形態の配線膜形成工程図

【図4】第一実施形態の配線膜形成工程図

【図5】第一実施形態の配線膜形成工程図

【図6】第一実施形態の配線膜形成工程図

【図7】第一実施形態の配線膜形成工程図

【図8】配線膜形成装置図

【図9】第二実施形態の配線膜形成工程図

【図10】第二実施形態の配線膜形成工程図

【図11】第二実施形態の配線膜形成工程図

【図12】第二実施形態の配線膜形成工程図

【図13】第二実施形態の配線膜形成工程図

【図14】第二実施形態の配線膜形成工程図

【図15】従来の配線膜形成工程図

【図16】従来の配線膜形成工程図

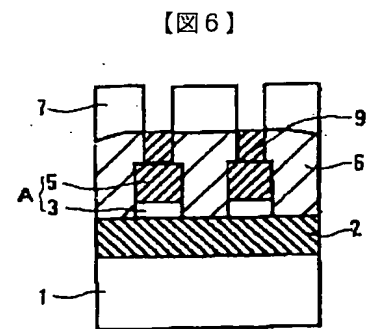
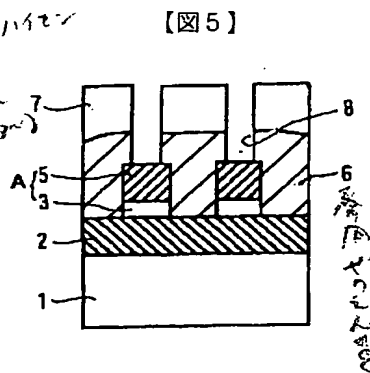
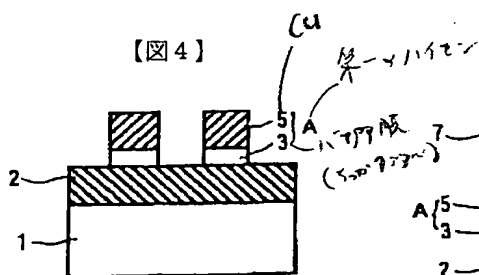
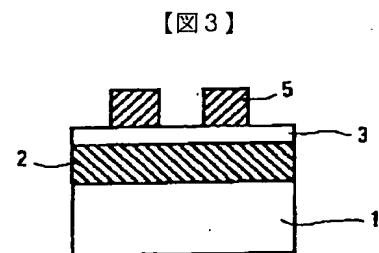
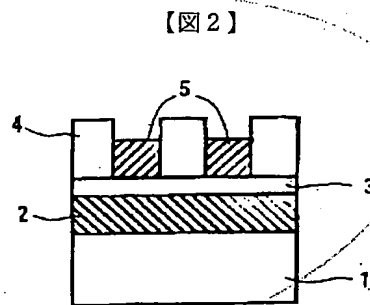
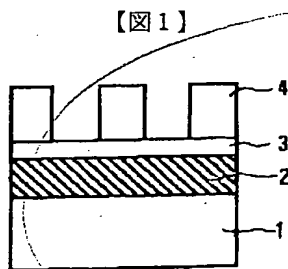
【図17】従来の配線膜形成工程図

【図18】従来の配線膜形成工程図

【図19】従来の配線膜形成工程図

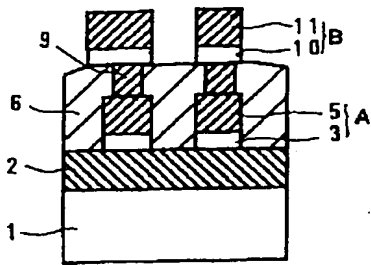
【符号の説明】

A	第1の配線膜
B	第2の配線膜
1, 2 1	シリコン基板
2, 2 2	絶縁膜（酸化シリコン膜）
3, 2 3	バリア膜（窒化タンタル膜）
4, 7, 2 6, 2 8	フォトリソグリス膜
5, 9, 1 1, 2 4, 3 1	銅膜
6, 2 7	層間絶縁膜（酸化シリコン膜）
8, 2 9	ビアホール
10, 2 5, 3 0, 3 2	窒化タンタル膜

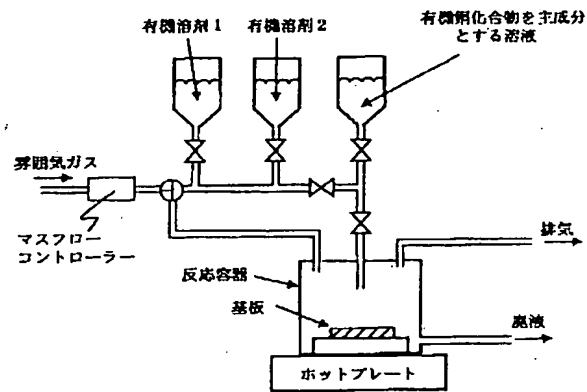


(12)

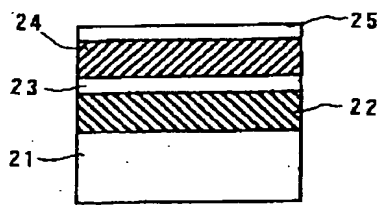
【図7】



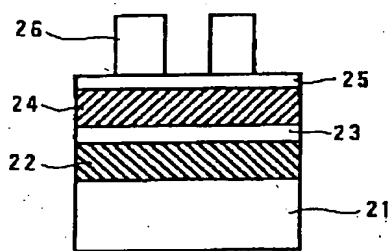
【図8】



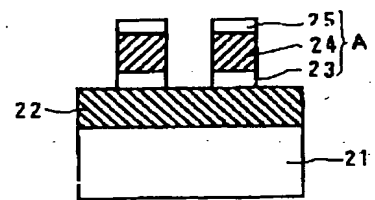
【図9】



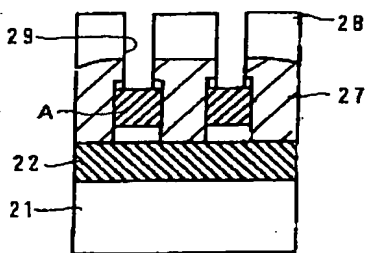
【図10】



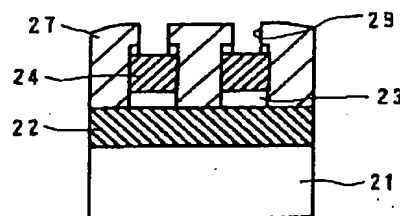
【図11】



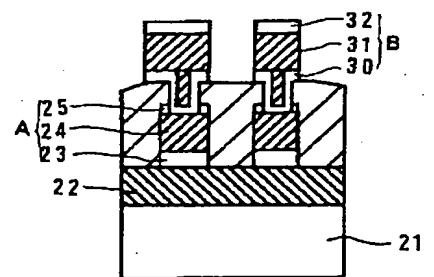
【図12】



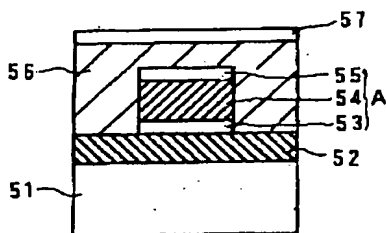
【図13】



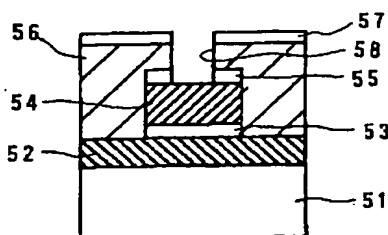
【図14】



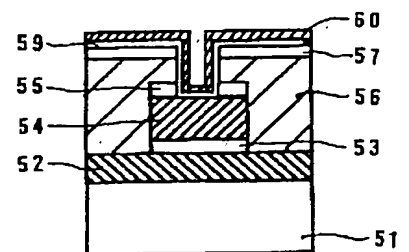
【図15】



【図16】

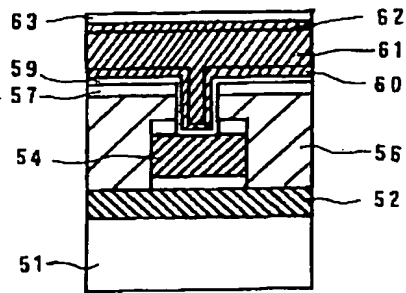


【図17】

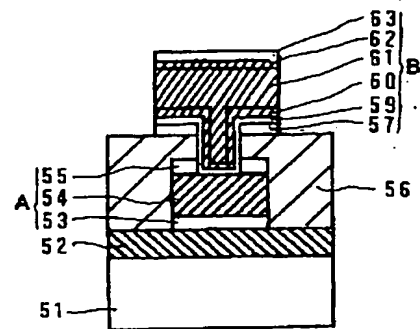


(13)

【図18】



【図19】



フロントページの続き

(72)発明者 本間 哲哉  
東京都港区芝浦 3-9-14 芝浦工業大学  
工学部内

(72)発明者 高崎 明人  
東京都港区芝浦 3-9-14 芝浦工業大学  
工学部内

Fターム(参考) 4M104 BB04 BB06 BB07 BB14 BB17  
BB18 BB22 BB23 BB25 BB27  
BB28 BB30 BB32 BB33 DD08  
DD16 DD37 DD51 DD65 DD78  
FF13 FF18 FF21 HH14 HH16  
HH20  
5F033 HH07 HH11 HH18 HH19 HH21  
HH25 HH27 HH28 HH30 HH32  
HH33 HH34 JJ07 JJ11 JJ18  
JJ19 JJ21 JJ25 JJ27 JJ28  
JJ30 JJ32 JJ33 JJ34 KK07  
KK11 KK18 KK19 KK21 KK25  
KK27 KK28 KK30 KK32 KK33  
KK34 MM05 MM13 NN06 NN07  
PP00 PP15 PP26 QQ08 QQ13  
QQ37 QQ73 QQ74 QQ76 QQ81  
QQ82 QQ83 QQ89 QQ91 QQ92  
RR04 SS15 SS25 SS27 XX03  
XX08 XX33 XX34